



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 100 58 258 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/22**  
C 08 J 5/24  
C 08 L 23/12  
B 01 D 61/14  
C 12 N 11/02

21 Aktenzeichen: 100 58 258.3  
22 Anmeldetag: 23. 11. 2000  
43 Offenlegungstag: 8. 8. 2002

DE 100 58 258 A 1

71 Anmelder:  
Goedel, Werner Andreas, 89081 Ulm, DE

72 Erfinder:  
Goedel, Werner A., 89081 Ulm, DE; Xu, Hui, 89075  
Ulm, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Poröse Membranen

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren, mit dem man auf einfache Weise poröse Membranen mit einheitlicher Porengröße herstellen kann.

Die wesentlichen Merkmale des Verfahrens bestehen darin, dass eine Dispersion von Partikeln in einer aushärtbaren Flüssigkeit so auf eine Oberfläche aufgebracht wird, dass eine Monoschicht der Partikel entsteht, deren Zwischenräume ganz oder teilweise durch die Flüssigkeit ausgefüllt sind. Nach Aushärten dieser Flüssigkeit werden die Partikel zersetzt, so dass eine poröse Membran aus dem ausgehärteten Dispersionsmittel zurückbleibt.

Da in diesem Verfahren die Partikel (teilweise) abgeformt werden, ist es möglich, über Form und Größe der Partikel, das Volumenverhältnis Partikel/Dispersionsmittel und den Kontaktwinkel Partikel/Dispersionsmittel die Form und Größe der Poren zu beeinflussen.

Gegenüber Materialien, in denen Partikel in einer dreidimensionalen Anordnung eingebettet werden, ergibt sich die Vereinfachung, dass Partikel leicht in Monoschichten angeordnet und aus diesen wieder herausgelöst werden können.

Der durch die Partikelgröße vorgegebene Mindestabstand der Partikel ist größer als der Porendurchmesser, so dass eine Überlappung von Poren vermieden wird.

DE 100 58 258 A 1

## Beschreibung

[0001] Poröse Membranen finden vielfältige technische Anwendung, z. B. in der Filtration, Sterilfiltration, Ultrafiltration und Bioverkapselung. Hierbei ist es entscheidend eine der gewünschten Anwendung entsprechende Porengröße zu erzielen.

[0002] Poröse Membranen können durch Gelbildung/kontrollierte Fällung eines Feststoffes aus einer Lösung [K. H. Maier, E. A. Scheuermann, Kolloid-Z. 1960, 171, 122], mechanische Deformation/Verstrecken einer Polymermembran [Barbe AM. Hogan PA. Johnson RA, J. Membr. Sci. 2000, 172, 149], Herauslösen von extrahierbarem Füllmaterial, Beschießen von Membranen mit Schwerionen und anschließendes Ätzen [Berndt, M. G. Siegmon R. Beaujean, W. Enge, Nuclear tracks and radiation Measurement 1983, 8, 589] Anodische Oxidation von Metalloberflächen [R. C. Furneaux, W. R. Rigby, D. A. Davidson, Nature, 1989, 337, 147] hergestellt werden. Vor allem die beiden letztgenannten Verfahren (u. U. auch die drittgenannte, s. h. U.) können zu Membranen mit einer einheitliche Porengröße führen.

[0003] Von diesen beiden letztgenannten Verfahren ermöglichen die sog. Kernspurmembranen eine Porenweite niedriger als 1 µm [R. Spohr, "Ion tracks and microtechnology: principles & applications" Vieweg, Braunschweig, 1990]. Es ergibt sich allerdings das Problem, dass hierbei die Poren statistisch über die Membran verteilt sind und somit ein Teil der Poren überlappen, bzw. miteinander verschmelzen. Des Weiteren ist dieses Verfahren aufgrund der benötigten Schwerionenstrahlung mit erhöhtem technischen Aufwand und der Gefahr einer Strahlenbelastung der am Herstellungsprozess beteiligten Personen verbunden.

[0004] Weiterhin wurde beschrieben, poröse Substanzen dadurch herzustellen, dass aus Materialien, die einheitliche Partikel in einer dreidimensionalen Anordnung enthalten, diese Partikel so entfernt werden, dass in der umgebenden Matrix Poren zurückbleiben. Es ist bekannt, dass in diesen Verfahren die Porengröße und Porengrößenverteilung durch Größe und Einheitlichkeit der Partikel bestimmt wird und sich bei Verwendung einheitlicher Partikel eine einheitliche Porengröße erzielen lässt. [O. D. Velev, A. M. Lenhoff, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 5, 56 (2000); // O. D. Velev, T. A. Jede, R. F. Lobo, A. M. Lenhoff, Nature, 389, 447 (1997); (c) S. H. Park, Y. N. Xia, Chem. Mater., 10, 1745 (1998); // B. T. Holland, C. R. Blanford, A. Stein, Science.]

[0005] Insbesondere bei der Herstellung dünner Membranen stellt sich hierbei allerdings das Problem, die Materialien entweder in sehr engen Spalten herzustellen, oder nach Herstellung mechanisch zu bearbeiten, ohne die Porosität zu beeinflussen.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, in einem einfachen, auch kontinuierlich durchführbaren Verfahren Membranen mit einer möglichst einheitlichen Porengröße und einer hohen Porosität herzustellen.

[0007] Diese Aufgabe wird durch das gattungsgemäße Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und die Gattungsgemäße Membran mit den Merkmalen des Anspruchs 24 gelöst. Die weiteren Unteransprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf. Die Verwendung wird in den Ansprüchen 30 bis 33 gezeigt.

[0008] Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung einer porösen Membran geliefert. Die wesentlichen Merkmale des Verfahrens bestehen darin, dass eine Dispersion von Partikeln in einer aushärtbaren Flüssigkeit (= Dispersionsmittel) so auf eine Oberfläche aufgebracht wird, dass eine Monoschicht der Partikel entsteht, deren Zwischenräume ganz oder teilweise durch die Flüssigkeit ausge-

füllt sind. Nach Aushärten dieser Flüssigkeit werden die Partikel durch chemische Reaktion, physikalisches Lösen oder Schmelzprozesse so entfernt, dass die ausgehärtete Schicht als poröse Membran zurückbleibt.

[0009] Da in diesem Verfahren die Partikel (teilweise) abgeformt werden, ist es möglich über Form und Größe der Partikel, das Volumenverhältnis Partikel/Dispersionsmittel und den Kontaktwinkel Partikel/Dispersionsmittel die Form und Größe der Poren zu beeinflussen. Bei Verwendung geeignet geformter Partikel (z. B. bei Kugeln) und geeigneter Kontaktwinkel sind die Poren deutlich kleiner als die Partikel.

[0010] Bei Verwendung entsprechend kleiner Partikel können kleinere Porengrößen erreicht werden als in elektrochemisch erzeugten Membranen. So sind über entsprechende kolloidchemische Verfahren Partikelgrößen bis hinab zu 20 nm herstellbar [W. Stöber, A. Fink, E. Bohn J. Colloid & Interface Sci. 1968, 26, 62-69 // F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare J. Dispersion Science & Technology 1994, 15, 59-71 // F. J. Arriagada, K. Osseo-Asare Advances in Chemistry 1994, 234, 113-128] und können zur Erzeugung von Poren mit vergleichbarem bzw. um einen von Kontaktwinkel und Volumenverhältnissen abhängigen Faktor vermindertem Durchmesser herangezogen werden.

[0011] Selbst wenn die Partikel einander berühren, nehmen die Schwerpunkte der Partikel einen durch die Partikelgröße vorgegebenen Mindestabstand ein. Da die Poren bei geeigneter Versuchsführung kleiner als die Partikel sind, wird somit eine - bei Kernspurmembranen zu beobachtende - Überlappung von Poren und die damit verbundene Verbreiterung der Porengrößenverteilung vermieden. Gegenüber Kernspurmembranen ergibt sich weiterhin eine technische Vereinfachung bzw. die Verminderung von Sicherheitsrisiken (keine Verwendung von Ionenstrahlung).

[0012] Gegenüber Materialien, in denen Partikel in einer dreidimensionalen Anordnung eingebettet werden, ergibt sich die Vereinfachung, dass Partikel leicht in Monoschichten angeordnet werden und diese leicht auf andere Oberflächen oder Träger übertragen werden können. Insbesondere lassen sich Monoschichten leicht erzeugen, in dem eine Dispersion der Partikel in einem Lösungsmittel auf eine Oberfläche aufgebracht, bzw. eine Oberfläche aus einer Dispersion der Partikel herausgezogen wird. Hierbei ist es von Vorteil, wenn das Dispersionsmittel die Oberfläche benetzt und so ein Verteilen der Partikel in einer dünnen Schicht begünstigt, es tritt aber auch der Fall auf, dass ein normalerweise nicht benetzendes Dispersionsmittel erst bei Anwesenheit der Partikel durch Kapillarkräfte gleichmäßig über die Oberfläche verteilt wird. Hierbei ist es möglich, wie in den Patentansprüchen formuliert als Dispersionsmittel sowohl Flüssigkeiten zu wählen, die sich vollständig aushärten lassen, als auch Lösungen von aushärtbaren Komponenten in einem flüchtigen Lösungsmittel zu verwenden, die nach Verdunsten des Lösungsmittels zwischen den Partikeln zurückbleiben.

[0013] Zum Aushärten der Flüssigkeit kann sowohl eine Glasbildung, z. B. durch Eindunsten einer Polymerlösung, als auch die Vernetzung von Polymerketten und die Polymerisation von Monomeren herangezogen werden.

[0014] Eine besonders vorteilhafte, da kontinuierliches, Verfahren besteht darin, die Dispersion an einer Stelle auf eine Flüssigkeitsoberfläche aufzubringen und sich von dort aus ausbreiten zu lassen, an einer davon entfernten Stelle das Dispersionsmittel, z. B. durch strahleninduzierte, insbesondere photochemische Polymerisation auszuhärten und wiederum davon entfernt die Membran von der Flüssigkeitsoberfläche auf einen Träger, z. B. auf Filterpapier oder andere Poröse Trägermaterialien zu übertragen.

[0015] Ein weiterer Vorteil ergibt sich, wenn – wie in Patentanspruch 3 formuliert – die die Zwischenräume ausfüllende Matrix Polymere mit oberflächenaktiven Gruppen enthält. In diesem Falle bildet das Dispersionsmittel auch unabhängig von der Anwesenheit der Partikel eine Monoschicht, deren Dicke durch die Kettenlänge der verwendeten Makromoleküle bestimmt wird und die das Entnetzen der Mischung aus Partikeln und Matrix von der Oberfläche verhindert.

[0016] Anhand von Fig. 1 und den Beispielen 1 und 2 soll das erfindungsgemäße Verfahren anhand weiterer Merkmale und Vorzüge erläutert werden, ohne diese dadurch einzuschränken.

[0017] Fig. 1 zeigt Partikel (1) [z. B. Kieselgelpartikel], die auf einer Oberfläche einer Flüssigkeit (2) [z. B. Wasser] eine Monoschicht bilden. Die Zwischenräume dieser Monoschicht sind mit einem mit der darunter befindlichen Flüssigkeit (2) nicht mischbaren Dispersionsmittel (3) [z. B. Polyisopren mit Sulfonatgruppen] ausgefüllt. Hierbei wurden das Volumenverhältnis von Partikeln und Dispersionsmittel und die Kontaktwinkel so gewählt, dass die Partikel sowohl nach oben als auch nach unten aus dem Dispersionsmittel herausragen. Durch Aushärten des Dispersionsmittels, z. B. durch photochemische Vernetzung, Übertragen auf einen porösen Träger (4) [z. B. Filterpapier] und Zersetzung der Partikel erhält man eine gestützte, poröse Membran.

[0018] Beispiel 1 erläutert die Herstellung einer porösen Membran unter Einsatz einer Polymerlösung als Dispersionsmittel und unter Aushärten durch Vernetzen des Polymers:

Eine Dispersion aus runden hydrophobisierten Kieselgelpartikeln (140 nm Durchmesser) in einer Lösung eines Polyisoprens mit Anthracen Seitengruppen und ionischen Kettenenden in Chloroform wird tropfenweise auf eine Wasseroberfläche aufgegeben (Molmasse des Polymers = 70000 g/mol Gewichtsverhältnis von Kieselgelpartikeln zu Polyisopren = 47 : 53; Konzentration der Lösung = 0.05 Gewichts %). Nach Verdunsten des Lösungsmittels und lateraler Kompression bleibt bei einer Oberflächenkonzentration von 60 mg/m<sup>2</sup> eine gemischte Monoschicht zurück, in der die Partikel in eine Monoschicht aus Polyisopren eingebettet sind, deren Höhe von ca. 40 nm geringer ist, als der Durchmesser der Partikel. Diese gemischte Monoschicht wurde mit UV-Licht der Wellenlänge 360 nm (1.5 mW/cm<sup>2</sup>) belichtet und auf durchbrochene Träger mit 50 µm Öffnungen so übertragen, dass sie die Öffnungen als freitragende Membran überdeckte. Die übertragenen Membranen wurden 2–3 Minuten einer Fluorwasserstoff-haltigen Atmosphäre ausgesetzt (Dämpfe einer 48%igen Lösung von Fluorwasserstoff in Wasser). Die auf diese Weise erzeugte Membran hat 10<sup>13</sup> Poren pro m<sup>2</sup> von ca. 50 nm Durchmesser mit einem minimalen Abstand zwischen den Poren (Mittelpunkt zu Mittelpunkt) von 150 nm.

[0019] Beispiel 2 erläutert die Herstellung einer Porösen Membran unter Verwendung flüssiger Monomere und einer Aushärtung durch Polymerisation:

Hydrophobisierte Kieselgelpartikel mit 320 nm Durchmesser wurden in Chloroform-Lösungen von Divinylbenzen bzw. von Mischung aus gleichen Volumina 1,6-hexadiol dimethacrylat (HDMA) und divinylbenzen (DVB) dispergiert, zusätzlich wurde ein Photoinitiator zugegeben (z. B. 3% (bezogen auf das Monomer) Benzoinisobutylether). Diese Dispersionen wurden so auf eine Wasseroberfläche aufgebracht, dass sich bei einer Oberflächenkonzentration von 500 bis 300 mg SiO<sub>2</sub>/m<sup>2</sup> eine nahezu geschlossene Monoschicht aus Partikeln auf der Wasseroberfläche ausbildete. Diese Monoschicht wurde mit UV-Licht einer Wellenlänge von 360 nm belichtet und anschließend auf ein poröses Sub-

strat übertragen. Durch Behandeln mit Flusssäure (Dämpfe einer 48%igen Lösung von Fluorwasserstoff in Wasser) wurden die SiO<sub>2</sub> Partikel entfernt. Wurde reines Divinylbenzol verwendet ergab das o. g. Verfahren eine poröse Membran mit 200–230 nm großen runden Poren mit einem Mindestabstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt von 330 nm. Bei Verwendung einer Mischung von Divinylbenzol und 1,6-hexadiol dimethacrylat (HDMA) wurden 170–400 nm große polygonale Poren mit einer Mindeststegbreite zwischen den Poren von 120 nm erhalten.

#### Patentansprüche

##### 1. Verfahren zur Herstellung poröser Membranen durch

- a) eine Dispersion von Partikeln mit einem Durchmesser zwischen 10 und 500 nm in einer aushärtbaren Flüssigkeit,
- b) eine Auftragung der Dispersion auf eine Oberfläche zur Ausbildung einer Monoschicht
- c) eine Aushärtung der Flüssigkeit sowie
- d) die Bildung von Poren in der Membran durch Zersetzung der Partikel.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in a) die aushärtbare Flüssigkeit ein Polymer, wie z. B. Polyisopren, enthält.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in a) die aushärtbare Flüssigkeit ein Polymer mit oberflächenaktiven Gruppen, z. B. Sulfonat-Gruppen enthält.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in a) die aushärtbare Flüssigkeit polymerisierbare Monomere enthält.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in a) die aushärtbare Flüssigkeit polymerisierbare Monomere und Polymerisationsinitiatoren enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in a) die polymerisierbare Lösung als Monomere 1,6-Hexadiolmethacrylat (HDMA), Divinylbenzol (DVB), 1,1,1-Tris-(Hydroxymethyl)-propyltri-acrylat (TMPTA), Pentaerythritoltetraacrylat oder Gemische aus diesen und als Photoinitiator Benzophenon, Benzoinisobutylether oder Gemische aus diesen enthält.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in a) die aushärtbare Flüssigkeit ein flüchtiges Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform enthält.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in a) als Partikel Kieselgelpartikel, Goldpartikel und/oder Partikel aus Polymeren mit ionisierbaren Gruppen, wie z. B. Polymere mit Carboxylgruppen, insbesondere Copolymere aus Acrylsäure und Styrol verwendet werden.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass in a) Partikel mit einer einheitlichen Form und Größe verwendet werden.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass in a) Partikel mit einem Durchmesser zwischen 20 und 200 nm verwendet werden.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in b) die Dispersion auf die Oberfläche einer Flüssigkeit aufgetragen wird.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in b) die Disper-

sion in Lamellenform zwischen zwei gleichartigen Oberflächen ausgebildet wird.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran nach oder vor Zersetzung der Partikel auf einen Träger übertragen wird. 5

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen der Dispersion auf die Oberfläche, Aushärten, Zersetzung der Partikel und ggf. Übertragung auf einen Träger in einem kontinuierlichen Verfahren erfolgt. 10

15. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass in c) eine Lösung eines Polymers, wie z. B. Polystyrol oder Poly(bisphenolAcarbonat) durch Verdunsten von Lösungsmittel, wie z. B. Chloroform ausgehärtet wird. 15

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass in c) ein Polymer durch Vernetzung ausgehärtet wird.

17. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass in c) eine durch einen Initiator gestartete Polymerisation oder Vernetzung die Aushärtung bewirkt. 20

18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass in c) eine durch Bestrahlung bewirkte Polymerisation oder Vernetzung die Aushärtung bewirkt. 25

19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in d) die Partikel chemisch zersetzt werden. 30

20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in d) die Kieselgel-Partikel mit Hilfe von Flusssäure chemisch zersetzt werden.

21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass in d) die Goldpartikel unter Einwirkung von Zyanid und Sauerstoff chemisch zersetzt werden. 35

22. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass in d) die Partikel mit Hilfe eines Lösungsmittels zersetzt werden. 40

23. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass in d) die Partikel durch einen Schmelzprozess zersetzt werden.

24. Poröse Membran aus einem polymeren Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass der Porendurchmesser kleiner als 100 nm ist, dass die Standardabweichung der Porendurchmesser unter 20% des mittleren Durchmessers beträgt und dass keine Überlappung zwischen einzelnen Poren auftritt, 50

25. Poröse Membran nach Anspruch 24 dadurch gekennzeichnet, dass die Membrandicke weniger als das doppelte des Porendurchmessers beträgt.

26. Poröse Membran nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 25 dadurch gekennzeichnet, dass die gesamt-Querschnittfläche der Poren mehr als 10% der Fläche der Membran beträgt. 55

26. Poröse Membran nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 25 dadurch gekennzeichnet, dass die gesamt-Querschnittfläche der Poren mehr als 30% der Fläche der Membran beträgt. 60

27. Poröse Membran nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Porendurchmesser kleiner als 50 nm ist.

28. Poröse Membran nach mindestens einem der Ansprüche 24 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Porendurchmesser kleiner als 20 nm ist, 65

29. Poröse Membran nach mindestens einem der An-

sprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran aus Polyisopren besteht.

30. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur porösen Beschichtung von Substraten.

31. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Herstellung von Ultrafiltrations und /oder Sterilfiltrationsmembranen.

32. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zur Herstellung von porösen Kapseln.

33. Verwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 23 zum Einschluss lebender Zellen.

---

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -

Figure 1

